

程玉环,刘效峰,谭欣,等.焦化厂4种含氧多环芳烃特征及健康风险评估[J].中国环境科学,2025,45(3):1647-1656.

Cheng Y H, Liu X F, Tan X, et al. Characteristics and health risk of four oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in coking plants [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1647-1656.

焦化厂4种含氧多环芳烃特征及健康风险评估

程玉环,刘效峰*,谭欣,李欣泱,王昆(太原理工大学环境与生态学院,山西太原030024)

摘要:为明确焦化厂环境介质中含氧多环芳烃(OPAHs)的污染特征和致癌风险,采集JD和PF焦化厂植物、土壤和环境空气样品,利用气相色谱-质谱联用仪(GC-MSD)测试其中1-萘酮(1-ANO)、9-芴酮(9-FLU)、蒽醌(9,10-ATQ)和苯并蒽酮(BZO)4种OPAHs浓度.结果表明:PF厂植物、土壤和环境空气中 Σ_4 OPAHs的浓度均高于JD厂,且两厂环境介质中均是9-FLU和9,10-ATQ占主导地位.环境空气-土壤的逸度研究表明PF厂9-FLU处于平衡状态,9,10-ATQ由土壤释放到环境空气中.通过摄入、皮肤接触和吸入3种途径对成人进行了人体健康风险评估,发现JD和PF厂土壤中OPAHs对成人的致癌风险均是可接受的,厂区环境空气中OPAHs的致癌风险对成人也是可接受的.研究结果为OPAHs防控措施的制定提供依据.

关键词: 炼焦; 含氧多环芳烃; 环境介质; 迁移转化; 健康风险评估

中图分类号: X132;X513 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1647-10

Characteristics and health risk of four oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in coking plants. CHENG Yu-huan, LIU Xiao-feng*, TAN Xin, LI Xin-yang, WANG Kun (College of Environment and Ecology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1647~1656

Abstract: In order to identify the pollution characteristics and carcinogenic risk of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in the environmental media in the coking plants, vegetation, soil and ambient air samples were collected in JD and PF coking plants. Four species of OPAHs, including 1-acenaphthenone (1-ANO), 9-fluorenone (9-FLU), 9,10-anthraquinone (9,10-ATQ), and benzanthrone (BZO), were detected using gas chromatography-mass spectrometry detector (GC-MSD). The results showed that the concentrations of Σ_4 OPAHs in vegetations, soils, and ambient air in PF plant were higher than those in JD plant, respectively, and 9-FLU and 9,10-ATQ were dominated in the environmental media in both plants. The fugacity of ambient air-soil showed that 9-FLU was in equilibrium between the air and soil, and 9,10-ATQ released from soil into the air in PF plant. Human health risks were assessed for adults through ingestion, dermal contact and inhalation. The carcinogenic risks of OPAHs in the soils in JD and PF plants were acceptable for adults, and the carcinogenic risks of OPAHs in the ambient air in both plants were also acceptable for adults. The results provide a basis for the formulation of OPAH prevention and control measures.

Key words: coking; oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons; environmental media; migration and transformation; health risk assessment

含氧多环芳烃(OPAHs)是母体多环芳烃(pPAHs)的衍生物,是一类广泛存在于大气的有机污染物^[1]. pPAHs具有致癌性、致畸性和致突变性三致特性,与pPAHs相比OPAHs毒性表现出了相似或更高的特性^[2],且OPAHs在环境中也具有持久性,是许多生物和化学降解的最终产物,近年来越来越受到了广泛关注^[3-5].

OPAHs属于半挥发性有机污染物,以气相和颗粒相两种状态存在,对人体肺泡组织和血液系统造成影响^[4].一些OPAHs,如多环芳香酮,可以产生活性氧,导致氧化应激,从而造成过敏性疾病^[5-6].OPAHs与pPAHs相比有更高的分子量和更低的蒸气压,更易吸附在颗粒物上^[7-8],具有更高的毒性.OPAHs来

源复杂,可以通过煤炭、生物质等燃烧直接排放^[9-10],也可以由pPAHs光解、与大气中O₃、OH和NO_x等发生均相或非均相反应后二次形成^[4,11-12].煤炭燃烧气固相9-FLU、9,10-ATQ和BZO的排放因子分别为4.10~14.9mg/kg、0.23~4.97mg/kg和0.01~1.70mg/kg^[13].韩国首尔PM₁₀中春夏秋冬4季检测到9-FLU和9,10-ATQ^[14].环境空气中pPAHs及其衍生物通过干湿沉降进入土壤表层^[15],造成土壤污染,植物也可以从土壤中吸收pPAHs^[16],土壤中蒽(Ant)可

收稿日期: 2024-07-09

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202203021211182);山西省回国留学人员科研资助项目(2021-052)

* 责任作者, 副教授, liuxiaofeng01@tyut.edu.cn

转化为 9,10-ATQ 并发生累积^[17]。

煤焦化是隔绝空气高温条件下的煤转化过程,是 pPAHs 的重要来源之一^[18-20]。2017 年中国大陆 pPAHs 的排放量为 100.09Gg,工业 pPAHs 排放的比例从 2007 年的 19.5%增加到 2017 年的 29.26%^[21]。2017 年山西省工业 pPAHs 排放量为 4.99Gg,炼焦和工业煤燃烧排放 pPAHs 占工业源排放总量的 95.6%^[21]。OPAHs 可以从污染源直接排放,也可由 pPAHs 转化形成,焦化厂区是介于排放源和城市之间的特殊区域,故本文以焦化厂区环境介质为研究对象,探讨 OPAHs 的迁移转化,评估 OPAHs 对人体健康的潜在致癌风险。研究结果提供了焦化厂区 OPAHs 污染状况的基础数据,为 OPAHs 防控措施的制定提供依据。

1 材料与方 法

1.1 样品采集

本研究选择山西省 2 个典型焦化厂(JD 和 PF),JD 焦化厂成立于 2015 年,有 2 座高度为 6.98m 的顶装焦炉,结焦时间为 22h,焦炭产量每年 150 万 t,PF 焦化厂成立于 2009 年,有 4 座高度为 6.25m 的捣固焦炉,结焦时间为 25.5h,焦炭产量每年 200 万 t。于 2021 年 11 月采集两焦化厂厂区植物、土壤和环境空气样品及城市对照点植物、土壤样品,采样点位置和描述参考文献^[22],见图 1 和表 1。采集 J1 和 P1 点环境空气样品,利用青岛崂应中流量采样器(Type 2050),使用聚氨酯泡沫(PUFs)和石英纤维滤膜(QFFs)同时采集气相和颗粒相样品,每个样品采集时长为 10h,共采集 12 个样品(气相和颗粒相各 6 个),采样后用铝箔纸包裹并密封。由于 0~10cm 表层土壤中 OPAHs 的浓度高于 10~20cm^[23],故本研究在 J3、J4、P1、P2、P5 点采集 0~10cm 的表层土壤样品,放于密封袋中。采集 J2、J4、J5、P3、P4、P5、P6 点植物叶片,包括冬青、大叶黄杨、金叶女贞,采样后立即用袋子封装,带回实验室后用超纯水浸泡 10min,去除叶面尘数次再用蒸馏水冲洗,避光自然风干。环境空气样品(包括 PUFs 和 QFFs)、土壤样品、植物样品均密封后保存在-20℃的冰箱中。

1.2 样品前处理及测试

环境空气、土壤和植物样品的前处理和测试在中国科学院地球环境研究所完成,方法参考文献^[22,24]。为保证测试量将每个焦化厂环境空气颗粒

相样品合并后测试,样品前处理:首先,QFFs 中加入 D 代混标(萘-D₁₀、蒽-D₁₂、苯并[a]蒽-D₁₂、葱醌-D₈),再加入 15mL 二氯甲烷(DCM)超声萃取 30min,重复 3 次,利用旋转蒸发仪将萃取液旋蒸至小于 2mL;其次,将浓缩萃取液通过 3g 活化过的硅胶进行洗脱,用 15mL 正己烷(HEX):二氯甲烷(DCM)(体积比,7:3)混合液洗脱 pPAHs,再用 8mL DCM 以及 5mL 丙酮(ACE)洗脱 OPAHs;最后,利用正戊烷和含有 5% H₂O 的二甲基甲酰胺(DMF)纯化洗脱后的含 pPAHs 的混合液,吹氮浓缩,加入六甲基苯,定容至 100μL 待上机测定。在 PUFs 中加入 D 代混标,使用 DCM 索氏抽提 48h,确保所有目标物可以全部溶于 DCM 中,其他过程与 QFFs 相同。土壤和植物样品各称取 10g 粉碎研磨,土壤样品加入 10mLDCM,超声萃取 60min,重复 3 次,其他前处理过程分别与 QFFs、PUFs 相同。利用 Agilent 7890A-5975C 气相色谱-质谱联用仪(GC-MSD)测试样品中的 1-萘酮(1-ANO)、9-芴酮(9-FLU)、葱醌(9,10-ATQ)和苯并葱酮(BZO)4 种 OPAHs。选择 EI 模式(电子轰击源),高纯氮气载气,运行电压是 70eV,进样口、传导管和四级杆的温度分别为 280℃、310℃和 150℃。升温程序为:初始温度 50℃维持 2min,然后以 15℃/min 的速率升温至 120℃,再以 5℃/min 的速率升温至 300℃并维持 16min。葱醌-D₈的平均回收率为 63%。

1.3 环境空气-土壤的逸度

逸度是对化学物质从一种介质转移到另一种介质潜力的测量,可以用来表示 OPAHs 在空气和土壤介质之间移动的净方向^[22,25-26]。OPAHs 在环境空气的逸度值(f_a)、土壤中的逸度值(f_s)以及土壤-空气的逸度比(f_t)据式(1)~(3)计算^[25]。

$$f_a = C_a RT \quad (1)$$

$$f_s = \frac{C_s \rho_s RT}{0.411 \varphi_{om} K_{oa}} \quad (2)$$

$$f_t = \frac{f_s}{f_s + f_a} \quad (3)$$

式中: C_s 和 C_a 分别为目标化合物在土壤中的浓度(ng/g)和环境空气中气相 OPAH 的浓度(ng/m³); K_{oa} 为辛醇-空气分配系数; φ_{om} 为土壤中有有机质分数,这里假设为 1.7 倍总有机碳(TOC)分数,TOC 的测定见本课题组其他成果^[22]; ρ_s 为土壤固体密度,1.78×10⁶g/m³; R 为气体常数,8.314Pa·m³/(mol·K); T 为平均气温,K。

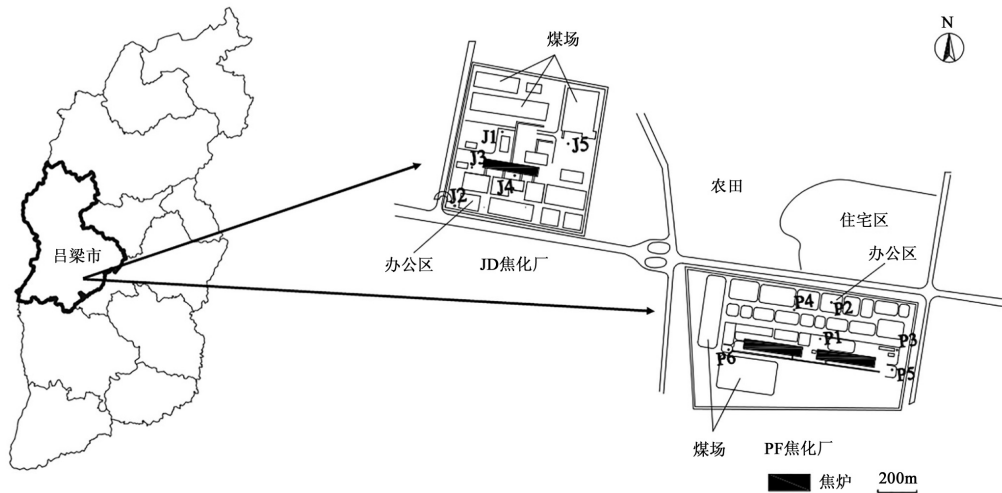


图 1 焦化厂采样点位

Fig.1 Locations of coking plants and sampling sites

表 1 采样点描述

Table 1 Description of the sampling sites

采样位置	采样点	特征
JD 焦化厂	J1	焦炉焦侧,烟气脱硫脱硝装置附近
	J2	办公区,临近厂区外交通要道
	J3	焦炉西侧
	J4	焦炉机侧,焦炉和化工生产加工区之间
	J5	焦炉东侧
PF 焦化厂	P1	焦炉焦侧,烟气脱硫脱硝装置和化工生产加工区之间
	P2	办公区
	P3	焦炉东北面草地
	P4	化工生产加工区
	P5	焦炉东南面绿化带,在东门道路一侧
	P6	焦炉西南面,煤场附近
城市对照点	Park	焦化厂西北约 9km 的公园内

1.4 健康风险评估

采用终生癌症风险增量(ILCR)评价焦化厂 OPAHs 对人类的潜在致癌风险,成人在摄入(ILCR_{ing})、皮肤接触(ILCR_{der})、吸入(ILCR_{inh})3 个途径致癌风险的计算见式(4)~(7)^[27].通过毒性当量因子(TEF)将 OPAHs 的浓度转化为苯并[a]芘毒性等效浓度(B(a)P_{eq})^[27],其计算见公式(8):

$$ILCR_{ing} = \frac{CS_{eq} \cdot EF \cdot ED \cdot IR}{BW \cdot AT \cdot 10^6} \cdot CSF \quad (4)$$

$$ILCR_{der} = \frac{CS_{eq} \cdot EF \cdot ED \cdot SA \cdot AF \cdot ABS}{BW \cdot AT \cdot 10^6} \cdot \frac{CSF}{GIABS} \quad (5)$$

$$ILCR_{inh} = \frac{CS_{eq} \cdot EF \cdot ED \cdot ET}{AT \cdot PEF} \cdot IUR \quad (6)$$

$$ILCR = ILCR_{ing} + ILCR_{der} + ILCR_{inh} \quad (7)$$

$$B(a)P_{eq} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot TEF_i \quad (8)$$

式中:CS_{eq} 为致癌 OPAHs 当量浓度的总和(ng/g).据式(4)~(7)计算土壤中 OPAHs 的 ILCR 值,参数见表 2.参考文献[28]利用式(4)计算环境空气中 OPAHs 的致癌风险,其中 CSF 为 3.14(kg·d)/mg^[28],IR 为 15.7m³/d^[29],其他参数见表 2.C_i 为单体 OPAH 的浓度,TEF_i 为单体 OPAHs 对应的 TEF 值^[30],本研究中 9-FLU、9,10-ATQ 和 BZO 的 TEF 值分别为 0.002、0.004 和 0.0039^[30].

表 2 土壤和环境空气中 OPAHs 的 ILCR 值计算公式的参数
Table 2 Parameters of the formulas for calculating ILCR values of OPAHs in soil and ambient air

参数	描述	单位	成人	参考文献
EF	暴露频率	d/a	350	[31]
BW	体重	kg	60.6	[29]
IR*	摄入率	mg/d	100	[31]
SA*	表面积	cm ² /d	6032	[31]
AF*	皮肤粘附因子	mg/cm ²	0.07	[31]
ED	暴露时间	a	26	[31]
AT	平均时间	d	25550	[31]
PEF*	颗粒物排放系数	m ³ /kg	1.36×10 ⁹	[31]
ET*	暴露时间	h/h	24/24	[27]
CSF*	癌症斜率系数	(kg·d)/mg	7.3	[27]
ABS*	真皮吸收分数	-	0.13	[27]
IUR*	吸入风险	m ³ /mg	1.1	[27]
GIABS*	胃肠道吸收的分数	-	1	[27]

注:*为计算土壤中 OPAHs 的 ILCR 值使用的参数.

2 结果与讨论

2.1 焦化厂区植物叶片中 OPAHs 的污染特征

如表 3 所示,JD 和 PF 焦化厂植物叶片中 Σ_4 OPAHs 的平均浓度分别为(146.35±43.01)ng/g 和 (209.92±81.51)ng/g,显著高于焦化厂所在城市对照点植物中 Σ_4 OPAHs 的浓度(37.74ng/g)。炼焦是 pPAHs 的重要排放源,装煤和出焦过程 16 种 pPAHs 的排放因子分别为 346.132,93.173 μ g/kg^[19,32],气相 pPAHs 通过角质层或气孔扩散到植物叶片中,而颗粒相 pPAHs 沉积在叶片表面,可能扩散到植物角质层中,被吸附到亲脂性组织或渗透到叶子中^[33],故高 pPAHs 排放是造成焦化厂植物中

OPAHs 浓度远高于城市对照点的原因。PF 焦化厂植物叶片中 Σ_4 OPAHs 浓度是 JD 厂的 1.43 倍,这是由于不同焦炉高度和装煤方式 pPAHs 的排放量不同。研究表明,顶装焦炉无组织排放 pPAHs 浓度低于捣鼓(侧装)焦炉^[18,32],焦炉高度越低有机碳排放因子越高^[19]。PF 厂焦炉高度为 6.25m,装煤方式为侧装,JD 厂焦炉高度为 6.98m,装煤方式为顶装,故 PF 焦化厂 pPAHs 的排放高于 JD 厂,所以 PF 焦化厂植物中 OPAHs 浓度高于 JD 厂。研究发现,青藏高原东南部 G318 高速公路苔藓中 Σ_6 OPAHs 的浓度为 2.76~12.3ng/g^[34],青藏高原苔藓、北极植物、南极苔藓中 Σ_8 OPAHs 的浓度分别为 5.56~88.5ng/g、0~14.8ng/g、7.99~16.0ng/g^[35]。

表 3 焦化厂区环境介质 OPAHs 的浓度

Table 3 The OPAH concentrations in the environmental media in the coking plants

位置	植物(ng/g)					土壤(ng/g)					环境空气(ng/m ³)										
											气相					颗粒相					
	1-ANO	9-FLU	9,10-ATQ	BZO	Σ_4 OPAHs	1-ANO	9-FLU	9,10-ATQ	BZO	Σ_4 OPAHs	1-ANO	9-FLU	9,10-ATQ	BZO	Σ_4 OPAHs	1-ANO	9-FLU	9,10-ATQ	BZO	Σ_4 OPAHs	
JD	Mean	5.65	98.56	31.77	10.36	146.35	1.98	7.65	5.14	3.57	18.34	2.94	4.80	0.58	0	8.33	0	1.06	4.39	1.09	6.55
	SD	0.84	31.17	8.65	2.80	43.01	0.57	3.20	2.11	2.26	8.14	2.41	4.51	0.24	0	7.15					
PF	Mean	6.19	144.96	43.19	15.58	209.92	5.64	10.72	6.10	4.85	27.31	4.26	17.03	0.35	0	21.63	0	4.14	19.34	6.17	29.65
	SD	4.17	52.50	29.32	9.73	81.51	4.06	5.08	3.14	2.73	14.47	2.35	3.32	0.06	0	2.93					
城市对照点	8.50	10.46	13.06	5.72	37.74	1.28	2.62	1.62	0.82	6.34											

注:由于焦化厂环境空气颗粒相中 OPAHs 的浓度较低,故分别将 JD 和 PF 厂环境空气颗粒相样品合并测量。

显然,焦化厂植物中 OPAHs 的浓度远高于交通源及三极地区,这与炼焦过程 pPAHs 排放量较高有关。

如图 2 所示,JD 和 PF 焦化厂区植物中单体 OPAH 分布特征一致,单体 OPAH 占 Σ_4 OPAHs 比例的顺序为:9-FLU>9,10-ATQ>BZO>1-ANO,且 JD 和 PF 焦化厂植物中 9-FLU 和 9,10-ATQ 二者占 Σ_4 OPAHs 的比例分别为 89.06%和 89.63%,远高于城市对照点(62.33%)。这可能是由于焦化厂区植物主要受到炼焦过程排放的影响,而城市对照点位于焦化厂西北约 9km 的公园里,受到城区商业和居民活动等人类活动的影响^[22]。研究表明青藏高原东南部 G318 高速公路苔藓中 OPAHs 的主要组分为 9-FLU 和 9,10-ATQ^[34],青藏高原苔藓、北极植物、南极苔藓中 9-FLU 是 OPAHs 含量最高的化合物(35.3%~53.8%),其次是 9,10-ATQ(14.3%~21.3%)^[35]。JD 和 PF 焦化厂植物中含量最高的单体 OPAH 与之前的研究

基本一致^[34-35]。

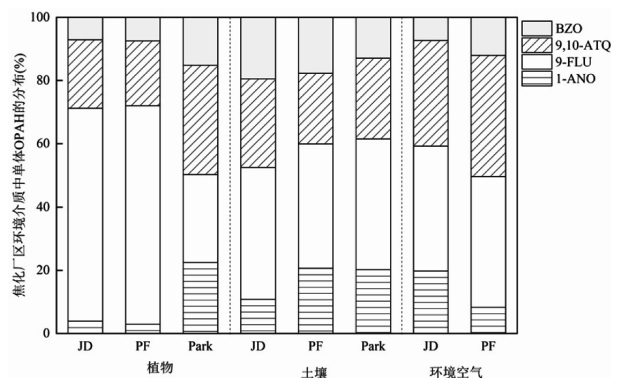


图 2 焦化厂区环境介质中单体 OPAH 的分布特征
Fig.2 Distribution characteristics of individual OPAH in environmental media in coking plants

2.2 焦化厂区土壤中 OPAHs 的污染特征

JD 和 PF 焦化厂土壤中 Σ_4 OPAHs 的平均浓度分别为(18.34±8.14)ng/g 和(27.31±14.47)ng/g,PF 焦化

厂土壤中 OPAHs 的浓度明显高于 JD 厂,并且均高于城市对照点土壤中 Σ_4 OPAHs 的浓度(6.34ng/g),见表 3。这是由于炼焦过程是 pPAHs 的重要排放源,且 PF 焦化厂 pPAHs 的排放量高于 JD 厂,pPAHs 经过二次转化形成 PAHs 衍生物^[10],这些污染物通过干湿沉降进入土壤^[36],进而影响土壤中污染物的浓度。另外,PF 厂建于 2009 年,JD 厂建于 2015 年,两厂不同的生产时间也会影响 OPAHs 在土壤中的积累水平。Liu 等^[22]研究表明 PF 焦化厂土壤中 16 种 pPAHs 的平均浓度(2501.27ng/g)高于 JD 厂(1402.24ng/g),本研究中 PF 焦化厂土壤中 Σ_4 OPAHs 的平均浓度高于 JD 厂,与 pPAHs 特征一致。JD 焦化厂土壤中 9-FLU 和 9,10-ATQ 的浓度分别为 7.65ng/g 和 5.14ng/g, pPAHs 中 Flu 和 Ant 的浓度分别为 28.14ng/g 和 12.77ng/g^[22]。PF 厂土壤中 9-FLU 和 9,10-ATQ 分别为 10.72ng/g 和 6.10ng/g, pPAHs 中 Flu 和 Ant 的浓度分别为 75.60ng/g 和 60.00ng/g^[22],显然 JD 和 PF 焦化厂土壤中 Flu 和 Ant 的平均浓度显著高于对应 OPAHs 的平均浓度。

由表 4 可以看出,国内外工业区、交通及城市土壤均不同程度受到 OPAHs 的污染。由表 4 可知,焦化厂与其他非焦化厂工业区土壤中 OPAHs 均处于较高的污染水平,总体而言工业区土壤中 OPAHs 浓度高于交通和城市土壤^[25-26,37-40]。JD 和 PF 焦化厂土壤中 OPAHs 的浓度低于山西另一焦化厂(58.4ng/g)^[37],一方面由于该焦化厂土壤研究了 7 种 OPAHs 的总浓度,JD 和 PF 厂则是 4 种 PAHs 的总浓度,另一方面可能是由于生产规模和管理模式的差异。JD 和 PF 焦化厂土壤中 OPAHs 的浓度亦低于国外工业区土壤^[23,37-42],其中 9-FLU(JD 为 7.65ng/g, PF 为 10.72ng/g)低于瑞典焦化厂(48000ng/g)^[38]、澳大利亚工业区(783ng/g)^[40]、瑞典工业区(83000ng/g)^[38]、乌兹别克斯坦工业区表层土(20~810ng/g)^[23],9,10-ATQ(JD 为 5.14ng/g,PF 为 6.10ng/g)低于瑞典工业区(51000ng/g)^[38]和与瑞典焦化厂(6400ng/g)^[38]等工业区。不同城市土壤中 OPAHs 具有显著差异^[25-26,41,43],JD 和 PF 厂土壤中 9,10-ATQ 与青岛城市土壤(6.70ng/g)^[25]相近。

如图 2 所示,JD 和 PF 焦化厂区土壤中单体 OPAH 分布特征基本一致,且与城市对照点基本一致,9-FLU 占 Σ_4 OPAHs 的比例最高,JD 和 PF 厂分别

为 41.69% 和 39.27%,其次为 9,10-ATQ,占比为 28.03%和 22.34%。研究发现,瑞典某焦化厂土壤中 9-FLU 占 Σ_{13} OPAHs 的比例为 45%,是含量最高的化合物^[38],曼谷 0~5cm 层土壤中 9-FLU 占 Σ_{15} OPAH 的比例为 16%,是 OPAHs 中含量较高的化合物^[41],这与 JD 和 PF 焦化厂中含量最高的化合物相同。瑞典工业区土壤中 9-FLU 和 9,10-ATQ 的占 Σ_{13} OPAH 为 31%^[38],斯洛伐克布拉迪斯拉发大多数表层土壤中,9-FLU 和 9,10-ATQ 占 Σ_9 OPAH 比例分别为 20%和 25%^[43],JD 和 PF 焦化厂土壤中 9-FLU 和 9,10-ATQ 也具有很高的比例。

表 4 国内外不同类型土壤中 OPAHs 的浓度水平(ng/g)
Table 4 Concentrations of Σ OPAHs in different types of soils at home and abroad(ng/g)

土壤类型	位置	种类	浓度	参考文献
焦化厂	山西(JD)	4	10.20~26.49	本研究
	山西(PF)	4	9.31~44.73	本研究
	山西	7	58.4	[37]
	法国(Neuves-Maisons)	8	113120	[39]
	法国(Homécourt)	8	543360	[39]
工业区	瑞典	13	106760	[38]
非焦化厂	澳大利亚	7	377~11536	[40]
	泰国	15	21~208	[41]
	德国柏林	18	16208	[42]
	瑞典	13	426660	[38]
	乌兹别克斯坦	12	62~1893	[23]
交通 公共汽车站	比拉特纳格尔	2	92.2~123	[26]
城市 城市	青岛	7	9.45	[25]
	加德满都	2	92.4~178	[26]
	曼谷	15	12~269	[41]
	布拉迪斯拉发	14	88~2692	[43]

2.3 焦化厂区环境空气中 OPAHs 的污染特征和气固分布

由表 3 可见,JD 和 PF 焦化厂环境空气中 Σ_4 OPAHs (气固相之和)的浓度分别为 14.88ng/m³ 和 51.28ng/m³,PF 焦化厂 Σ_4 OPAHs 平均浓度是 JD 的 3.45 倍。表 5 列出了国内外不同地区环境空气中 OPAHs 的浓度水平。显然,不同地区、不同时间环境空气中 OPAHs 浓度有较大差异。JD 和 PF 焦化厂环境空气中 OPAHs 的浓度高于其他没有焦化厂的工业区,也高于交通和部分城市采样点^[44-50]。9,10-ATQ 和 9-FLU 是 JD 和 PF 焦化厂环境空气中占比较高的两种 OPAHs。JD 和 PF 焦化厂中 9,10-ATQ 的浓度分别为 4.97ng/m³ 和 19.69ng/m³,均高于清远市(夏季

69.8~145pg/m³,冬季 204~285pg/m³)^[44]和山东青岛(供暖期 1.41ng/m³,非供暖期 1.02ng/m³)^[46]等工业区.JD 和 PF 焦化厂中 9-FLU 的浓度分别为 5.86ng/m³ 和 21.17ng/m³,也高于清远市(夏季 11.4~59.7pg/m³,冬季 35.5~49.5pg/m³)^[44]和山东青岛(供暖期 0.21ng/m³,非供暖期 0.29ng/m³)^[46]等工业区,且高于多伦多交通站点(2.47ng/m³)的浓度^[47].

如图 2 所示,JD 和 PF 焦化厂区环境空气中单体 OPAH(气固相之和)分布特征基本一致.JD 厂环境空气中 9-FLU 和 9,10-ATQ 占 Σ_4 OPAHs 的比例之和为 72.88%,PF 厂为 79.67%.山东青岛的工业区环境空气中 9,10-ATQ 是 OPAHs 中比例最高的化合物,供暖期和非供暖期占比分别为 53%和 64%^[46].天津市秋冬季环境空气 PM_{2.5} 中 OPAHs 占比较高的为 9,10-ATQ 和 BZO,气相中 9-FLU 的占比最高^[48].兰州市不同功能区环境空气中 OPAHs 占比最高的均为 9-FLU、9,10-ATQ 和 BZO,这 3 种 OPAHs 占 Σ_8 OPAHs 的比例为 51.8%~94.9%^[4].因此焦化厂环境空气中主要的单体 OPAH 与其他区域环境空气的相似^[4,46,48].

如图 3 所示,两个焦化厂环境空气中单体 OPAH 具有相同的气固分布特征,1-ANO 和 9-FLU 等分子量较低的化合物主要存在于气相,9,10-ATQ 和 BZO 等分子量较高的化合物主要存在于颗粒相.焦化厂环境空气中单体 OPAH 在颗粒相的占比呈现出随分子量的增大而逐渐增大的变化趋势,这是由于分子量高的物质具有较低的蒸气压,更难从颗粒相迁移到气相中^[4].JD 和 PF 焦化厂中 9-FLU 在颗粒相的占比分别为 18.09%和 19.56%.这与城市环境空气中单体 OPAH 的气固分布特征基本一致,天津市环境空气中 9-FLU 在 PM_{2.5} 中的占比秋季和冬季分别为 0.2%~5.0%和 3.8%~100.0%^[48],法国南部城市环境空气中 9-FLU 在 PM₁₀ 中占比为 4%^[51].JD 厂环境空气中 9,10-ATQ 和 BZO 的占比为 88.33%和 100.00%,PF 厂的占比为 98.22%和 100.00%,与城市环境空气的研究结果基本一致^[48,51].天津市秋季环境空气 PM_{2.5} 中 9,10-ATQ 和 BZO 的占比分别为 0.5%~69.3%和 51.6%~98.6%^[48],冬季分别为 76.5%~99.1%和 89.9%~99.9%^[48],法国南部城市环境空气中 9,10-ATQ 和 BZO 在 PM₁₀ 的占比为 71%和 100%^[51].

表 5 国内外不同地区环境空气中 OPAHs 的浓度水平 (ng/m³)

Table 5 Concentrations of Σ OPAHs in ambient air at different locations at home and abroad(ng/m³)

场地类型	位置	采样时间	种类	类型	浓度	文献
焦化厂	山西(JD)	2021年11月	4	TSP+气相	14.88	本研究
	山西(PF)	2021年11月	4	TSP+气相	51.28	本研究
工业区	清远市	2009年夏季	6	PM _{2.5}	0.519~0.930	[44]
	清远市	2010年冬季	6	PM _{2.5}	0.695~1.246	[44]
	广东	2019年12月	12	TSP	2.24~17.0	[45]
	海南	2019年3月	12	TSP	0.216~1.84	[45]
	山东青岛	2020年非供暖期	6	气相	2.657±0.919	[46]
交通	多伦多	2016~2017年	7	气相	3.92±1.21	[47]
	天津	2016年11月	4	PM _{2.5}	18.44±20.41	[52]
城市	天津	2021年冬季	5	PM _{2.5} +气相	3.68~18.60	[48]
	天津	2021年秋季	5	PM _{2.5} +气相	4.00~13.30	[48]
	北京	2012~2013年	5	PM _{2.5}	55.9	[10]
	法国南部城市	2004年	8	PM ₁₀ +气相	6.286	[51]
	德国奥格斯堡	2008年冬季	7	PM _{2.5}	3.2	[49]
	斯堡	2007年夏季	7	PM _{2.5}	0.66	[49]
	韩国首尔	2020年冬季	10	PM _{2.5}	9.40±2.50	[50]
	韩国首尔	2020年秋季	10	PM _{2.5}	4.33±0.80	[50]
韩国首尔	2020年春季	10	PM _{2.5}	3.70±0.24	[50]	
韩国首尔	2020年夏季	10	PM _{2.5}	3.58±0.78	[50]	

2.4 焦化厂区环境介质中 OPAHs 的迁移转化

2.4.1 基于 OPAHs 的分布特征和特征比值

如图 2 所示,JD 和 PF 焦化厂植物、土壤、环境空气中单体 OPAH 的分布特征基本一致,9-FLU 占比最高,其次为 9,10-ATQ,说明焦化厂不同介质中 OPAHs 的来源基本一致.炼焦生产是隔绝空气高温条件下煤的干馏过程,9-FLU 和 9,10-ATQ 占 Σ_4 OPAHs 的比例较高,这可以部分归因于固体燃料的不完全燃烧^[53].

1-ANO、9-FLU、9,10-ATQ 和 BZO 对应的 pPAHs 分别是萘烯(Acy)+萘(Ace)、芴(Flu)、Ant 和苯并[a]蒽(BaA).OPAH 与对应 pPAH 的比值可用于确定 OPAHs 的来源,如 9-FLU/Flu、9,10-ATQ/Ant、苯并[a]蒽-7,12-二酮(BaAQ)/BaA 和 1,8-萘二甲酸酐(1,8-NA)/(Acy+Ace)^[15,54-55].如表 6 所示,Shen 等^[9]发现,木材燃烧、煤球燃烧和煤饼燃烧中 9-FLU/Flu 分别为 0.79、4.3 和 0.39,9,10-ATQ/Ant 分别为 0.42、

1.7 和 0.12, Shen 等^[53]发现秸秆燃烧 9-FLU/Flu 和 9,10-ATQ/Ant 分别为 0.40±0.18 和 0.89±0.41, 煤燃烧分别为 0.25±0.25 和 0.14±0.08, Li 等^[56]研究发现以柴油为燃料的机动车尾气中 9-FLU/Flu 和 9,10-ATQ/Ant 分别为 0.50~0.79 和 0.68~1.01. 本研究利用 9-FLU/Flu、9,10-ATQ/Ant 值解析焦化厂区环境介质中 OPAHs 的来源, Flu 和 Ant 的浓度数据来源于本课题组的其他研究. 从表 6 可以看出, JD 和 PF 焦化厂环境介质中 9-FLU/Flu 值范围为 0.02~0.43, 与煤饼燃烧(0.39)、秸秆燃烧(0.40±0.18)、煤燃烧(0.25±0.25)及柴油车尾气(0.50~0.79)该比值接近^[9,53,56], 9,10-ATQ/Ant 值范围为 0.11~0.51, 与木材燃烧(0.42)、煤饼燃烧(0.12)及煤燃烧(0.14±0.08)该比值接近^[9,53]. 由于焦化厂区几乎没有木材燃烧和秸秆燃烧源, 且煤炭使用主要是煤焦化过程, 因此焦化厂区 OPAHs 主要来自于煤焦化和柴油车尾气.

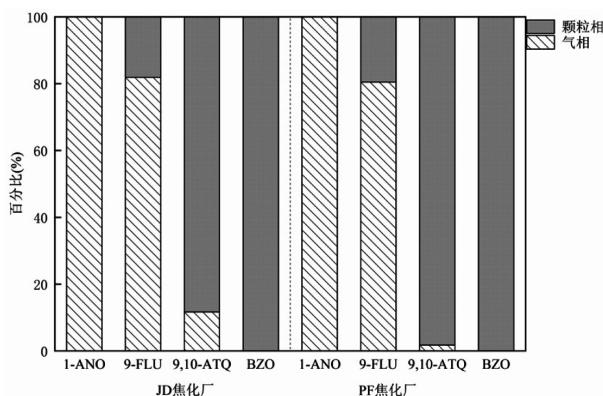


图 3 焦化厂区环境空气中 OPAHs 的气固分布

Fig.3 Gas-particle partition of OPAHs in ambient air in coking plants

焦化厂区环境介质中 OPAH 与 pPAH 比值与其他区域有明显差异^[11,41]. 表 6 中 JD 和 PF 厂土壤中 9-FLU/Flu 分别为 0.25 和 0.43, 9,10-ATQ/Ant 分别为 0.37 和 0.30, 明显低于 Bandowe 等^[41]研究的曼谷土壤中 9-FLU/Flu 值(12)和 9,10-ATQ/Ant 值(7), 这可能是由于曼谷地区温度高, 使 pPAH 光化学和微生物活性降解速率加快, 加强了 OPAHs 的形成和积累. Wei 等^[11]研究发现中国西安三月环境空气中 9-FLU/Flu 为 0.770、9,10-ATQ/Ant 为 0.287, 表 6 中 JD 和 PF 厂环境空气中 9-FLU/Flu 分别为 0.02 和 0.15、9,10-ATQ/Ant 分别为 0.15 和 0.11, 焦化厂环境空气中这两个比值较低, 这可能是由于炼焦过

程排放的 pPAHs 浓度较高造成的^[18-19].

表 6 焦化厂区环境介质和排放源^[9,53,56]中单体 OPAH 与 pPAH 的比值

Table 6 Ratios of individual OPAH to pPAH in different medium in coking plants and from emission sources^[9,53,56]

环境介质和排放源	9-FLU/Flu	9,10-ATQ/Ant	文献
植物(JD 厂)	0.14	0.49	本研究
植物(PF 厂)	0.17	0.51	本研究
土壤(JD 厂)	0.25	0.37	本研究
土壤(PF 厂)	0.43	0.30	本研究
环境空气(JD 厂)	0.02	0.15	本研究
环境空气(PF 厂)	0.15	0.11	本研究
木材燃烧	0.79	0.42	[9]
煤球燃烧	4.3	1.7	[9]
煤饼燃烧	0.39	0.12	[9]
秸秆焚烧	0.40±0.18	0.89±0.41	[53]
煤燃烧	0.25±0.25	0.14±0.08	[53]
柴油车尾气	0.50~0.79	0.68~1.01	[56]

2.4.2 基于环境空气-土壤逸度系数 空气和土壤逸度比可以推断出污染物在空气和土壤介质之间移动的净方向^[25-26,57]. 逸度比 f_i 为 0.5 时表示 OPAHs 在环境空气和土壤之间平衡, $f_i > 0.5$ 表示 OPAHs 从土壤净挥发到空气中, $f_i < 0.5$ 表示 OPAHs 从空气净沉积到土壤中^[57]. 由于计算的不确定性, f_i 在 0.50±0.35 的范围(即 0.15~0.85)被认为与平衡没有显著差异, $f_i > 0.85$ 表示 OPAHs 从土壤释放到空气中, $f_i < 0.15$ 表示 OPAHs 从空气向土壤的净沉积^[25,57].

PF 焦化厂中的 9-FLU 的逸度比为 0.77, 表明该物质处于平衡状态, 9,10-ATQ 的逸度比为 0.96, 表明 9,10-ATQ 是从土壤释放到空气. Liu 等^[22]发现焦化厂区大多数 pPAHs 的主要迁移过程是从土壤到空气的净挥发, 本研究 9,10-ATQ 的迁移过程与 pPAHs 一致. Qi 等^[25]研究发现山东青岛城市、农村和崂山山顶 OPAHs(包括 BaAQ、BZO、9-甲醛菲(PHE-9-ALD)、1,4-蒽醌(1,4-ATQ)、9,10-ATQ、9-FLU 和 1-萘甲醛(NAP-1-ALD))的 $f_i < 0.15$, OPAHs 倾向于从空气沉积到土壤^[25], 这与本研究结果不同, 因此焦化厂区环境空气-土壤的迁移转化具有不同于城市、农村的独特特征.

2.5 健康风险评估

本研究对接触焦化厂土壤中 OPAHs 的成人进行了健康风险评估, 由于 TEF 数据不全, 故仅对 9-FLU、9,10-ATQ 和 BZO 进行了健康风险评估. 研究

表明,ILCR $<10^{-6}$ 表示污染物对人类健康风险是安全的,在 10^{-4} 和 10^{-6} 之间表示具有潜在风险, $>10^{-4}$ 则表示具有高风险^[30,58]。如图 4 所示,JD 和 PF 焦化厂区土壤中成人 OPAHs 的平均致癌风险分别为 3.31×10^{-7} 和 4.30×10^{-7} ,故 OPAHs 对成人的致癌风险是可以接受的。图 4 显示 PF 焦化厂土壤中 OPAHs 的致癌风险是 JD 厂的 1.30 倍,这可能是由于 PF 厂土壤中 OPAHs 浓度较高。3 种暴露途径中,JD 和 PF 厂成人 OPAHs 摄入风险占总暴露风险的比例均为 64.56%,皮肤接触风险与摄入风险处于同一个数量级,吸入风险远低于前两者,与 Ren 等^[27]的研究结果基本一致。Ren 等^[27]研究了华南某城市土壤中 PAHs 及其衍生物的致癌风险,成人的平均 ILCR 为 4.09×10^{-7} ,其中 ILCR_{ing} 占总 ILCR 的 64.6%。由于皮肤接触和摄入是焦化厂土壤中 OPAHs 致癌风险的主要途径,故焦化厂工作人员应在皮肤接触和摄入这 2 方面注意防护,以便减少 OPAHs 对身体的伤害。

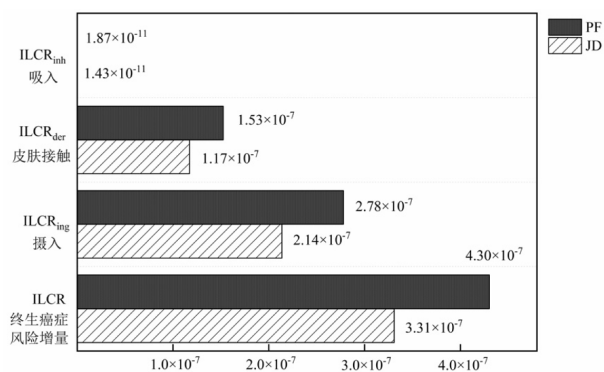


图 4 焦化厂区土壤中 OPAHs 成人的 ILCR 评估

Fig.4 ILCR assessment of OPAHs for adults in coking plant soils

本研究计算了焦化厂环境空气中 OPAHs 对成人的致癌风险,结果显示 JD 和 PF 厂 OPAHs 的致癌风险分别为 6.93×10^{-9} 和 3.18×10^{-8} ,均小于 1.0×10^{-6} ,不存在致癌风险。PF 厂环境空气中 OPAHs 对成人的致癌风险高于 JD 厂,是 JD 厂的 4.58 倍,这是由于 PF 厂环境空气中 OPAHs 的浓度高于 JD 厂。焦化厂需制定相关的污染防治措施加强对人体健康的保护。

3 结论

3.1 JD 焦化厂区植物、土壤和环境空气中 Σ_4 OPAHs 的平均浓度分别为 $(146.35\pm 43.01)\text{ng/g}$, $(18.34\pm 8.14)\text{ng/g}$ 和 14.88ng/m^3 ,PF 厂分别为 $(209.92\pm$

$81.51)\text{ng/g}$, $(27.31\pm 14.47)\text{ng/g}$ 和 51.28ng/m^3 。JD 厂植物、土壤和环境空气中 Σ_4 OPAHs 浓度均高于 PF 厂,且两厂环境介质中 9-FLU 和 9,10-ATQ 占比最高,占 Σ_4 OPAHs 的 61.61%~89.63%。

3.2 环境空气-土壤逸度系数结果表明 PF 焦化厂区 9-FLU 在环境空气和土壤间处于平衡状态,9,10-ATQ 由土壤释放到环境空气中。PF 焦化厂 9,10-ATQ 在环境空气-土壤的迁移过程与 pPAHs 的迁移过程一致,均是从土壤到空气的净挥发,具有不同于城市、农村 OPAHs 迁移转化的独特特征。

3.3 焦化厂土壤中 OPAHs 对成人的健康风险评估结果表明,PF 厂致癌风险高于 JD 厂,两厂土壤中 OPAHs 对成人的致癌风险均是可以接受的,且皮肤接触和摄入风险较高,这 2 者是引起致癌风险的主要途径。焦化厂环境空气中 OPAHs 对成人的致癌风险是可以接受的。焦化厂需要制定相关的污染防治措施从而加强对人体健康的保护。

参考文献:

- [1] 张玉洁,云 洋.环境中的氧化多环芳烃综述 [J]. 环境化学, 2021, 40(1):150-163.
Zhang Y J, Yun Y. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: A review [J]. Environmental Chemistry, 2021,40(1): 150-163.
- [2] McCarrick S, Cunha V, Zapletal O, et al. In vitro and in vivo genotoxicity of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Environmental Pollution, 2019,246:678-687.
- [3] Andreou G, Rapsomanikis S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,172(1):363-373.
- [4] 李宏宇,李沛祺,黄 娟,等.兰州市大气 OPAHs 污染特征及潜在来源分析 [J]. 中国环境科学, 2022,42(8):3561-3571.
Li H Y, Li P Q, Huang J, et al. Pollution characteristics and potential pollution source regions of atmospheric OPAHs in Lanzhou. [J]. China Environmental Science, 2022,42(8):3561-3571.
- [5] Yadav I C, Devi N L, Singhd V K, et al. Concentrations, sources and health risk of nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban indoor air and dust from four cities of Nepal [J]. Science of the Total Environment, 2018,643:1013-1023.
- [6] Sklorz M, Briedé J J, Schnelle-Kreis J, et al. Concentration of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen free radical formation from urban particulate matter [J]. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues, 2007,70(21):1866-1869.
- [7] Lara S, Villanueva F, Martín P, et al. Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM₁₀ urban aerosols. A comprehensive data analysis [J]. Chemosphere, 2022,294:133745.
- [8] 王子倩,郝炜伟,董玲池,等.重庆大气中多环芳烃类物质气粒分配模

- 型预测 [J]. 中国环境科学, 2024,44(2):629-637.
- Wang Z Q, Hao W W, Dong L C, et al. Modeling prediction of particle distribution of polycyclic aromatic compounds in the winter atmosphere over Chongqing urban area [J]. China Environmental Science, 2024,44(2):629-637.
- [9] Shen G F, Tao S, Wei S Y, et al. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, parent, nitro-, and oxy- polycyclic aromatic hydrocarbons for residential briquette, coal cake, and wood in rural Shanxi, China [J]. Environmental Science and Technology, 2013,47(6): 2998-3005.
- [10] Lin Y, Ma Y Q, Qiu X H, et al. Sources, transformation, and health implications of PAHs and their nitrated, hydroxylated, and oxygenated derivatives in PM_{2.5} in Beijing [J]. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2015,120(14):7219-7228.
- [11] Wei C, Han Y M, Bandowe B A M, et al. Occurrence, gas/particle partitioning and carcinogenic risk of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen and nitrogen containing derivatives in Xi'an, central China [J]. Science of the Total Environment, 2015,505:814-822.
- [12] 张斌,李丹,沈振兴,等.民用燃烧源排放 PM_{2.5} 中多环芳烃的光化学氧化过程 [J]. 中国环境科学, 2024,44(10):5371-5377.
- Zhang B, Li D, Shen Z X, et al. Photochemical oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} emitted from residential combustion sources [J]. China Environmental Science, 2024,44(10):5371-5377.
- [13] Huang W, Huang B, Bi X H, et al. Emission of PAHs, NPAHs and OPAHs from residential honeycomb coal briquette combustion [J]. Energ Fuel, 2014,28(1):636-642.
- [14] Lee H H, Choi N R, Lim H B, et al. Characteristics of oxygenated PAHs in PM₁₀ at Seoul, Korea [J]. Atmospheric Pollution Research, 2018,9(1):112-118.
- [15] Xia W, Liang B, Chen L, et al. Atmospheric wet and dry depositions of polycyclic aromatic compounds in a megacity of Southwest China [J]. Environmental Research, 2022,204:112151.
- [16] Sun M M, Fu D Q, Teng Y, et al. In situ phytoremediation of PAH-contaminated soil by intercropping alfalfa (*Medicago sativa* L.) with tall fescue (*Festuca arundinacea* Schreb.) and associated soil microbial activity [J]. Journal of Soils and Sediments, 2011,11(6):980-989.
- [17] Andersson B E H T. Accumulation and degradation of dead-end metabolites during treatment of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons with five strains of white-rot fungi [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996,46(5/6):647-652.
- [18] Mu L, Peng L, Liu X F, et al. Emission characteristics and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons from coke production in China [J]. Atmospheric Research, 2017,197:113-120.
- [19] Mu L, Peng L, Cao J J, et al. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from coking industries in China [J]. Particology, 2013,11(1):86-93.
- [20] 刘效峰,彭林,白慧玲,等.炼焦炉周边环境 PM₁₀ 中多环芳烃的分布特征 [J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2013,(9):85-90.
- Liu X F, Peng L, Bai H L, et al. Distribution characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM₁₀ in surrounding of coke oven. [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2013,(9):85-90.
- [21] Wang T, Li B, Liao H, et al. Spatiotemporal distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon emissions during 2013-2017 in mainland China [J]. Science of the Total Environment, 2021,789:148003.
- [22] Liu X F, Tan X, Li X Y, et al. Spatial distribution, environmental behavior, and health risk assessment of PAHs in soils at prototype coking plants in Shanxi, China: Stable carbon isotope and molecular composition analyses [J]. Journal of Hazardous Materials, 2024,468: 133802.
- [23] Musa Bandowe B A, Shukurov N, Kersten M, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxygen-containing derivatives (OPAHs) in soils from the Angren industrial area, Uzbekistan [J]. Environmental Pollution, 2010,158(9):2888-2899.
- [24] Li J, Wang X, Dai W, et al. Molecular compositions and stable carbon isotopes ($\delta^{13}\text{C}$) of PAHs in wintertime PM_{2.5} in urban Xi'an, China: Implications for source distribution and atmospheric oxidation [J]. Atmospheric Research, 2023,292:106890.
- [25] Qi A A, Wang P C, Lv J H, et al. Distributions of PAHs, NPAHs, OPAHs, BrPAHs, and ClPAHs in air, bulk deposition, soil, and water in the Shandong Peninsula, China: Urban-rural gradient, interface exchange, and long-range transport [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2023,265:115494.
- [26] Yadav I C, Devi N L. Nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Nepal: Source assessment, air-soil exchange, and soil-air partitioning [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021,211:11951.
- [27] Ren K F, Wei Y, Li J H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes, and sulfur/oxygen-containing heterocyclic PAHs) in surface soils from a typical city, south China [J]. Chemosphere, 2021,283:131190.
- [28] Li Y Y, Yane L X, Chen X F, et al. Indoor/outdoor relationships, sources and cancer risk assessment of NPAHs and OPAHs in PM_{2.5} at urban and suburban hotels in Jinan, China [J]. Atmospheric Environment, 2018,182:325-334.
- [29] 环境保护部. 中国人群暴露参数手册 成人卷 [M]. 北京: 中国环境出版社, 2013.
- Ministry of Environmental Protection. Exposure factors handbook of Chinese population adults [M]. Beijing: China Environment Press, 2013.
- [30] Wu Y, Hu Q P, Zeng X Y, et al. Co-occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in indoor dust from various microenvironments in Guangzhou, China: Levels, sources, and potential human health risk [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023,30(19):57006-57016.
- [31] USEPA. Regional screening levels (RSLs) - User's guide [EB/OL]. [https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide# references.2020](https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-users-guide#references.2020)
- [32] Mu L, Peng L, Liu X F, et al. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their gas/particle partitioning from fugitive emissions in coke plants [J]. Atmospheric Environment, 2014,48: 202-210.
- [33] Billah M M, Bhuiyan M K A, Amran M I U A, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) pollution in mangrove ecosystems:

- global synthesis and future research directions [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2022,21(3):747–770.
- [34] Wei L, Yu Z, Zhu C, et al. An evaluation of the impact of traffic on the distribution of PAHs and oxygenated PAHs in the soils and moss of the southeast Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,862:160938.
- [35] Wei L, Lv J, Zuo P, et al. The occurrence and sources of PAHs, oxygenated PAHs (OPAHs), and nitrated PAHs (NPAHs) in soil and vegetation from the Antarctic, Arctic, and Tibetan Plateau [J]. *Science of the Total Environment*, 2024,912:169394.
- [36] Zhong Y, Zhu L. Distribution, input pathway and soil–air exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons in Banshan Industry Park, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,444:177–182.
- [37] Zhang S, Li H L, He R J, et al. Spatial distribution, source identification, and human health risk assessment of PAHs and their derivatives in soils nearby the coke plants [J]. *Science of the Total Environment*, 2023,861:160588.
- [38] Lundstedt S, White P A, Lemieux C L, et al. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites [J]. *Ambio*, 2007,36(6):475–485.
- [39] Biache C, Mansuy-Huault L, Faure P, et al. Effects of thermal desorption on the composition of two coking plant soils: Impact on solvent extractable organic compounds and metal bioavailability [J]. *Environmental Pollution*, 2008,156(3):671–677.
- [40] Idowu O, Semple K T, Ramadass K, et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives in soils of an industrial heritage city of Australia [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,699:134303.
- [41] Bandowe B A M, Lueso M G, Wilcke W. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and azaarenes in urban soils: A comparison of a tropical city (Bangkok) with two temperate cities (Bratislava and Gothenburg) [J]. *Chemosphere*, 2014,107:407–414.
- [42] Bandowe B A M, Wilcke W. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygen-containing derivatives and metabolites in soils [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010,39(4):1349–1358.
- [43] Musa Bandowe B A, Sobocka J, Wilcke W. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in urban soils of Bratislava, Slovakia: Patterns, relation to PAHs and vertical distribution [J]. *Environmental Pollution*, 2011,159(2):539–549.
- [44] Wei S L, Huang B, Liu M, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China [J]. *Atmospheric Research*, 2012,109:76–83.
- [45] Li Q Q, Zeng Y, Fan Y, et al. PM-bound polycyclic aromatic compounds (PACs) in two large-scale petrochemical bases in South China: Spatial variations, sources, and risk assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023,30(21):60994–61004.
- [46] Wang P C, Qi A A, Huang Q, et al. Spatial and temporal variation, source identification, and toxicity evaluation of brominated/chlorinated/nitrated/oxygenated-PAHs at a heavily industrialized area in eastern China [J]. *Science of the Total Environment*, 2022,822:153542.
- [47] Jariyasopit N, Tung P, Su K, et al. Polycyclic aromatic compounds in urban air and associated inhalation cancer risks: A case study targeting distinct source sectors [J]. *Environmental Pollution*, 2019,252:1882–1891.
- [48] 高玉宗,姬亚芹,杨益,等.天津市大气中多环芳烃衍生物污染特征和来源 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(3):1026–1034.
- Gao Y Z, Ji Y Q, Yang Y, et al. Pollution characteristics and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in the atmosphere of Tianjin. [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(3):1026–1034.
- [49] Pietrogrande M C, Abbaszade G, Schnelle-Kreis J, et al. Seasonal variation and source estimation of organic compounds in urban aerosol of Augsburg, Germany [J]. *Environmental Pollution*, 2011,159(7):1861–1868.
- [50] Shin S M, Lee J Y, Shin H J, et al. Seasonal variation and source apportionment of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM_{2.5} in Seoul, Korea [J]. *Atmospheric Environment*, 2022,272:118937.
- [51] Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources [J]. *Science of the Total Environment*, 2007,384(1–3):280–292.
- [52] Wang T, Zhao J, Liu Y, et al. PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs (NPAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in typical traffic-related receptor environments [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2022,127(5):1–16.
- [53] Shen G F, Tao S, Wang W, et al. Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from indoor solid fuel combustion [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011,45(8):3459–3465.
- [54] Hu H L, Tian M, Zhang L M, et al. Sources and gas-particle partitioning of atmospheric parent, oxygenated, and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in a humid city in southwest China [J]. *Atmospheric Environment*, 2019,206:1–10.
- [55] Tian M, Yang F M, Chen S J, et al. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic compounds and associated sources in an urban and a rural area of Chongqing, China [J]. *Chemosphere*, 2017,187:78–87.
- [56] Li X L, Zheng Y, Guan C, et al. Effect of biodiesel on PAH, OPAH, and NPAH emissions from a direct injection diesel engine [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018,25(34):34131–34138.
- [57] Syed J H, Malik R N, Liu D, et al. Organochlorine pesticides in air and soil and estimated air–soil exchange in Punjab, Pakistan [J]. *Science of the Total Environment*, 2013,444:491–497.
- [58] Cao Z G, Wang M M, Chen Q Y, et al. Spatial, seasonal and particle size dependent variations of PAH contamination in indoor dust and the corresponding human health risk [J]. *Science of the Total Environment*, 2019,653:423–430.

作者简介:程玉环(2000-),女,山西省晋城市人,太原理工大学硕士研究生,主要从事大气环境化学研究.3351309627@qq.com.